

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 6 9 3 7 4

(43) 公開日 平成6年(1994)3月11日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 23/12				
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
H 0 5 K 3/46		C 6921-4 E		
		T 6921-4 E		
		9355-4 M	H 0 1 L 23/12	Q
				(全 1 4 頁)
審査請求 未請求 請求項の数 9				
(21) 出願番号	特願平5-107076	(71) 出願人	390023674	
(22) 出願日	平成5年(1993)5月7日		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・	
(31) 優先権主張番号	880091		アンド・カンパニー	
(32) 優先日	1992年5月7日		E. I. DU PONT DE NEMO	
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		URS AND COMPANY	
		(72) 発明者	アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ	
			ントン、マーケット・ストリート 1007	
			ウィリアム ジョン ネベ	
			アメリカ合衆国 19808 デラウェア州	
			ウィルミントン タナガァ ドライブ 2	
			719	
		(74) 代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)	

(54) 【発明の名称】 光硬化性誘電体層のパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 現像パターン of 解像度が高く、パターニング処理中に光硬化層を傷つけることがなく、しかも室内光の存在下でも処理を行なうことができる、光硬化性の誘電体層のパターニング方法を提供する。

【構成】 誘電性固形分と無機バインダーとを有する光硬化性の第1の層の上に、化学線の透過を阻止する薬剤でパターンを形成した第2の層を形成し、この第2の層を光ツールとして前記第1の層をパターニングし、前記第2の層を除去した後、パターニングされた光硬化部分を乾燥し、その後、焼成して、その誘電性固形物と無機バインダーとを焼結させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程を有する、光硬化性誘電体層のパターン形成方法。

(a) (1) 非ガラス性の誘電性固形分の微細分割粒子と(2) 軟化点温度が550 から825 °Cの範囲にある無機バインダーの微細分割粒子とが、(3) 有機ポリマーバインダー、(4) 光開始系、(5) モノマーおよび

(6) 有機溶媒からなる母材中に分散されてなる光硬化性の第1の層を、パターン化しないで、基板に塗布する工程、

(b) 前記光硬化性の第1の層に、化学線の透過を阻止する薬剤を有するパターンニングを行なう第2の層を、塗布する工程、

(c) 前記光硬化性の第1の層を、化学線に露光させ、前記光硬化性の第1の層の内、前記パターンニングを行なう第2の層によって覆われていない部分を、光硬化させる工程、

(d) 前記パターンニングを行なう第2の層と、前記第1の層の内、前記第2の層に覆われている光硬化されていない部分を除去する工程、および

(e) 前記基板と、前記工程(d)で前記第1の層の残された光硬化した部分とを、前記有機バインダー、前記光開始系、前記モノマーおよび前記有機溶剤を揮発させ、前記誘電性固形分と無機バインダーとを焼結させるに十分な温度にまで、加熱する工程。

【請求項2】 前記誘電性固形物が、アルミナ、アルミナート、チタネート、ジルコネート、スズ酸塩(stannates)、およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記有機ポリマーバインダーが、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレン、置換化スチレン、モノオレフィン、アルキレンオキサイド、およびこれらの混合物の均一ポリマーおよび共重合体からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記化学線の透過を阻止する薬剤が顔料であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記パターンニングを行なう第2の層がさらに無機固形物を有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記無機固形物がアルミナであることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記非パターン化光硬化性の第1の層と前記第2の層が、ともにスクリーン印刷法により、塗布されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記光開始系が、350nm未満の波長を有する化学線に感光し、前記光硬化性の第1の層が白光に対して安定であることを特徴とする請求項1に記載の

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複数の誘電体層のパターン形成方法に関するものである。さらに詳しくは、インテグラルマスク(integral mask)を形成する非感光性パターンニングを用いた光硬化性誘電体層のパターン形成方法に関するものである。

【0002】なお、本明細書の記述は本件出願の優先権の基礎たる米国特許出願第07/880,091号の明細書の記載に基づくものであって、当該米国特許出願の番号を参照することによって当該米国特許出願の明細書の記載内容が本明細書の一部分を構成するものとする。

【0003】

【従来の技術】多層厚膜回路は、多年の間、面積単位当りの回路機能性を向上するために、使用されてきている。さらに、回路技術における最近の進歩により、新たに、誘電性材料をかかえる用途に用いることが、必要となってきた。これまで、多重回路に用いられている誘電性材料のほとんどは、市販の厚膜誘電性組成物であった。これらは、誘電性固形分の微細分割粒子と、不活性な有機媒体中に分散された無機バインダーとから構成されている。この厚膜材料は、所要の誘電性パターンに対応したパターンで、基板に塗布され、ビア(via)構造用のホールを有している。これは、通常、スクリーン印刷によって、基板上に、所要のパターンで、なされる。この材料は、次ぎに、加熱され、すなわち、“焼成(fire)”して、前記有機材料の全てを揮発させ、前記無機材料は焼結させる。

【0004】その他の方法としては、感光性の、特に光硬化性の、誘電性材料を用いる方法がある。この誘電体は、無機バインダーにより、モノマー、バインダーおよび光開始剤からなる光硬化性媒体中の一つの分散体として、基板に塗布される。この誘電体層は、イメージに従った(imagewise)パターンで、すなわち、光ツール(phototool)を介して、化学線に曝され、現像されて非露光領域が除去され、焼成される。

【0005】第3の方法としては、フェルテン(Felton)により米国特許第5,032,216号において開示されているように、拡散パターンニング(diffusion patterning)がある。この方法において、非感光性の誘電性材料の第1の層は、基板にパターン化しないで塗布され、つづいて、第2のパターン化された層が塗布される。この第2の、パターン化された層は、下方の前記第1の層に拡散し、該層の分散性を変化させる。次いで、該第1の層は、その分散性の大きな部分が除去される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の各方法は、幾つかの欠点により、不利益を被っている。

【0007】あるパターンにスクリーン印刷する従来法

は、解像度が限定される。具体的には、ラインおよびスペースの解像度が8ミル(200マイクロメータ)より良好には得られず、ビアの直径が8~10ミル(200~250マイクロメータ)より良好にはならない。

【0008】感光性の誘電性材料では、前記光ツールを使用する必要がある。前記感光性層の表面を前記光ツールで傷付けることなしに、前記感光層と前記光ツールとを適切に接触させる問題がある。さらに、感光性の誘電性組成物中に用いられる光開始剤のほとんどは、室内光に感光してしまう。したがって、これらの材料は、室内光によって反応が開始されないように、黄色光環境の下で、取り扱わなければならない。

【0009】拡散パターンニングでは、その拡散材料は、垂直に拡散すると同じ程度に、X-Y向にも拡がる傾向があり、それにより、解像度の損失が生じる。

【0010】したがって、前述の欠点を、全てでなくとも、多くを克服した誘電性材料にパターンを形成する方法が要求されている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、パターン化された誘電体層を形成する方法に関するものであり、以下の工程を有する。

【0012】(a) (1) 非ガラス性の誘電性固形分の微細分割粒子と(2)軟化点が550から825℃の範囲にある無機バインダーの微細分割粒子とが、(3)有機ポリマーバインダー、(4)光開始系、(5)モノマーおよび(6)有機媒体からなる母材中に分散されてなる光硬化性の第1の層を、パターン化しないで、基板に塗布する工程、(b) 前記光硬化性の第1の層に、化学線の透過を阻止する薬剤を有するパターンニングを行なう第2の層を、塗布する工程、(c) 前記光硬化性の第1の層を、化学線に、光ツールを用いなくて、露光させ、前記光硬化性の第1の層の内、前記パターンニングを行なう第2の層によって覆われていない部分を、光硬化させる工程、(d) 前記パターンニングを行なう第2の層と、前記第1の層の内、前記第2の層に覆われている光硬化されていない部分を除去する工程、および(e)

前記基板と、前記工程(d)で前記第1の層の残された光硬化した部分とを、前記有機バインダー、前記光開始系、前記モノマーおよび前記有機溶剤を揮発させ、前記誘電性固形分と無機バインダーとを焼結させるに十分な温度にまで、加熱する工程。

【0013】(定義)ここで用いられたように、次の用語は、以下に示す意味を持つものである。用語“分散性”は、与えられた材料の層またはフィルムに、つけられたものであり、この材料が、洗浄液の物理的または化学的作用によって、移動または除去され得ることを、意味する。用語“現像剤”は、与えられた材料をその中に分散させることができる洗浄液を、意味する。

【0014】用語“光硬化性”は、化学線に露光される

と、与えられた現像剤に分散しにくくなる材料を、意味する。

【0015】以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0016】本発明は、誘電体層をパターンに形成する方法に関するものである。この方法は、特に、電子製品用の非常に小さなビアを有する誘電体層を形成するに好適である。本発明方法では、光硬化性の誘電性材料を有する第1の層が、基板に塗布される。この第1の層には、化学線の透過を妨害する非光硬化性材料を有するパターンニングを行なう層が、塗布される。この積層体は、次に、その全体を、前記第1の層の内、前記第2のパターン化された層によって覆われていない部分を光硬化させる化学線に、露光される。つづいて、この積層体は、現像工程に移され、ここで、前記第2の層と、前記第1の層の内、光硬化されていない部分とが、除去され、前記基板上には、パターン化された誘電体層が残される。次に、前記誘電体層は、焼成されて、その内の有機材料を揮発され、無機材料が焼結される。

【0017】感光性の誘電性材料は、従来どおり、光ツールを介して、すなわち、化学線の透過を妨害する不透明な部分と、化学線を伝達する透明部分とからなるパターンを有するフィルムを介して、化学線に露光される。しかしながら、ほとんどの光ツール材料、例えば、ポリエステルは、その“透明な”部分においてさえも、350nm以下の化学線のほとんどを吸収してしまう。したがって、使用可能な前記開始系は、350nm以上を吸収するものに限られる。本発明の方法は、前記“光ツール”が前記光硬化性層の表面に直接付着されるので、より一層の融通性を持っている。像形成されるべき部分は、開けられており、“透明な”材料で覆われてはいない。これにより、化学線は遮られず、従来の開始系も、より短いUV波長に感受性をもつ開始系も、ともに使用することができる。後者の開始系では、前記光硬化性材料が白光に対して安定となる、という付加的な利点がある。したがって、この光硬化性材料を、後半の処理工程において、黄色光条件を必要とすることなく、調製し、取り扱うことが、可能となる。活性な短い波長は、ほとんどの白熱灯や白光蛍光灯では、放射されない。

【0018】1. 処理工程

本発明方法の第1の工程は、感光性の誘電性材料層を基板上に塗布する工程である。前記感光性材料は、フィルムまたは厚膜ペーストのどちらの形態にでも、塗布可能である。フィルム材料は、一般に、約1ミル(0.0025cm)から10ミル(0.025cm)の範囲の厚みを有し、積層に塗布される。厚膜材料は、一般にスクリーン印刷により、前記厚み範囲と同じ厚み範囲に、塗布される。印刷の後、厚膜は、わずかに昇温させて、具体的には、50~100℃で、乾燥される。

【0019】本発明方法の次の工程は、前記光硬化性層上に、パターンニングを行なう非感光性材料の第2の層

を塗布する工程である。このパターンニングを行なう層は、多くの異なった技術によって、塗布することが可能である。その的確な塗布方法は、このパターン化された層を構成する材料の性質や特性に依存する。使用可能な幾つかの技術としては、スクリーン印刷、市販のコンピュータ用プリンターと同じインクジェットプリントヘッドによる印刷、固形分状態のトナーによる印刷、たとえば、レーザープリンター、熱転写印刷、プロッタのペンで直接に描画、フレキソ印刷、グラビアまたはオフセット印刷法がある。これら適用方法の多くは、デジタル化した情報を用いることができ、その結果、それによるパターンのデザインやどのような変更も、コンピュータによって、作ることができる。この“デジタルイメージング”技術は、高速、融通性および精度において格段の利点がある。

【0020】前記パターンニングを行なう第2の層は、一般に、次ぎの処理工程、すなわち、露光工程の前に乾燥される。この層の乾燥は、前記光硬化性層での方法と同様の方法により、行なわれる。幾つかの場合では、このパターンニングを行なう第2の層の乾燥は、不必要であ

る。

【0021】前記パターンニングを行なう第2の層の厚みは、その適用方法とその材料の不透明度によって異なる。もし、あまりにも材料塗布量が少量である場合は、マスクとしての役割を果たせない、すなわち、このマスク層は、この層の下の前記光硬化性層が化学線に曝されるのを防ぐことができない。このパターン化された層があまりにも厚い場合は、その必要な解像度を得ることが困難になる。前記パターンニングを行なう材料が、スクリーン印刷または印刷板法 (printing plate systems) に

より、塗布される場合、この層は、通常、少なくとも0.5ミル (0.0013 cm厚となり、一般的に1から2ミル (0.0025から0.050 cm) 厚となる。このパターンニングを行なう層が、レーザー印刷、熱転写またはインクジェットプリンターにより塗布される場合、この層は、充分な不透明性を備えるが、より薄くなる。このパターンニングを行なう層は、反射密度計による測定で、少なくとも3の光学密度を有することが、望ましい。

【0022】本発明方法の次ぎなる工程は、基板、光硬化性の第1の層およびパターンニングを行なう第2の層からなるアセンブリを、化学線に曝す工程である。前記パターンニングを行なう第2の層は、マスクとして機能し、その結果、前記光硬化性の第1の層のうち前記第2の層に覆われていない部分のみが、化学線に曝され、重合する。前記パターンニングを行なう第2の層は、前記光硬化性の第1の層の表面に直接に印刷されるので、前記光ツールと前記光硬化性層との間の間隙に関連する問題は生じない。さらに、別体の光ツールを用いた時のような前記光硬化性層の表面を傷つける可能性は、存在しない。適正な波長と適切な強度を有する化学線を照射する

照射源ならば、どのようなものも、使用可能である。好適な線源の幾つかとしては、水銀および水銀-キセノン、炭素アーク灯、および他の市販のUV光源が挙げられる。

【0023】本発明方法の次ぎなる工程は、前記第1の層の現像と、前記パターンニングを行なう第2の層の除去工程である。前記第1の層は、その内の光硬化していない部分、すなわち、化学線に露光されていなかった部分、したがって、現像剤により分散されやすい部分が、除去される。この現像工程は、前記露光されたアセンブリに現像剤を噴霧する方法や現像剤中に攪拌しながら、あるいは攪拌しないで、前記アセンブリを浸漬する方法を含む公知の現像技術を用いて、実施可能である。前記パターンニングを行なう第2の層は、その下の光硬化性層の良好な現像を達成するために、現像剤によって、完全かつ迅速に除去しなければならない。

【0024】前記現像工程の終了した後は、前記アセンブリは、前記基板と前記第1の層の光硬化した部分とから構成されている。次ぎに、このアセンブリは、単一層のままで焼成してもよく、もしくは、前記第1の層の上に導電性および誘電性の層を追加し、この多層のアセンブリを一緒に焼成 (共焼成) するようにしてもよい。

【0025】この加熱のサイクルは、先にその有機材料を揮発させ、次いで、その無機材料を焼結させるものでなければならない。この焼成工程は、通常、2から3時間のサイクルである。この焼成法の第1段階は、前記無機バインダーの軟化点温度以下の温度で、具体的には、500℃以下で、実施される。この段階の間に、前記有機材料は揮発される。この焼成法の第2の段階は、前記無機バインダーの軟化点以上の温度で、具体的には、800から1000℃以上の温度で、実施される。この段階の間に、前記無機バインダーは軟化し、前記誘電性の固形分と焼結する。前記第1の層が単一層として焼成される場合は、前記有機材料の完全な酸化と揮発を確実なものとするために、大気中で、実行することが、望ましい。

【0026】前記第1の層が他の層と共焼成される場合は、焼成条件は、存在している前記他の材料、特に導電体材料の性質に依存する。金または銀の導電体材料が用いられる場合は、その多層アセンブリは、空気中で、上述の温度で、しかも、この導電体材料の融解温度を越えない温度で、焼成することが可能である。銅製の導電体材料が存在する場合は、焼成は、通常、空気雰囲気中で行なうことはできない。というのは、銅の好ましからざる酸化から銅酸化物が生じるからである。この場合、アセンブリは、初めに、ほぼ非酸化性の雰囲気中で、焼成されて、その有機材料を揮発させ、次ぎに、焼結相を得るために本質的に非酸化性の雰囲気中で焼成される。前記の“ほぼ非酸化性の”という用語は、銅金属にどの程度でも有意な酸化を生じさせない程度の不十分な

量であるが、有機材料の酸化および揮発を生じさせるには十分な量の酸素を含む雰囲気、意味している。実際には、100～1000 ppmの酸素を含む窒素雰囲気、この焼成工程の焼結前の段階に好適であることが、判明している。300から800 ppmの酸素が好適である。前記の“本質的に非酸化性の”という用語は、残渣程度量の酸素しか含まれていない不活性雰囲気を、意味している。実際には、酸素含有量が100 ppmまたは未満の窒素雰囲気が、この焼成工程の焼結段階に好適であることが、判明している。

【0027】II. 材料

A. 基板

本発明方法は、典型的には厚膜プロセスに用いられる無機基板上に適用可能である。好適な基板としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、シリコン、 AlN および類似のものが、挙げられる。

【0028】B. 光硬化性の誘電体層

光硬化性の誘電体層は、(1) 非ガラス性の誘電性固形分の微細分割粒子と(2) 550 から825 °Cの範囲の軟化点を有する無機バインダーの微細分割粒子とを有し、これらが、(3) 有機ポリマーバインダー、(4) 化学線に感光性を有する光開始系、(5) モノマー、および(6) 有機溶剤からなる母材中に分散されてなるものである。

【0029】1. 誘電性固形分

本発明は、実際的には、どのような高融点無機固形分材料にも、適用可能である。しかしながら、誘電性固形分の分散体を得るに、特に好適なものは、アルミナ、チタネート、ジルコネートおよびスタネート（スズ酸塩）である。また、このような材料の前駆物質、すなわち、焼成されると、誘電性固形分に変換する固形分材料や、これらの混合物も、適当である。

【0030】多くの誘電性固形分の中で、本発明に使用して好適なものは、 $BaTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaSnO_3$ 、 $BaSnO_3$ および Al_2O_3 である。セラミック技術の当業者には明かなように、本発明の組成に用いられる誘電性固形分の的確な化学組成は、レオロジー的な意味では、通常、決定的に重要ではない。また、この誘電性固形分は、この誘電性固形分が分散される前記有機材料中で膨潤する特性を持たないことが、望ましい。というのは、この膨潤によって、その分散体のレオロジー特性が、大きく変化してしまうからである。

【0031】前記有機材料のフィルムまたは層が焼成されて、その有機材料が除去され、前記無機バインダーと前記誘電性固形分とが焼結される時に、前記有機材料の完全な揮発が適切に得られるように、前記誘電性固形分の分散体は、粒径が0.2 マイクロメートル未満のものが有意量ふくまれないことが重要であると、判明している。しかしながら、通常、この誘電性固形分は、20マイクロ

メートルを越えることはなく、さらに、この誘電性固形分の少なくとも80重量%が、粒径が1～10マイクロメートルである必要がある。この分散体が膜厚ペーストを得るために用いられ、通常、それらがスクリーン印刷により塗布される場合は、その最大粒径は用いるスクリーンの厚みを越えるべきではなく、この分散体が乾燥光硬化性フィルムを得るために用いられる場合は、その最大粒径は前記フィルムの厚みを越えるべきではない。

【0032】さらに、前記誘電性粒子は、付随している無機バインダーの焼結特性に悪影響を与えやすいので、その（表面積/重量）比は、 $10m^2/g$ を越えないことが、好ましい。この（表面積/重量）比は、さらに好ましくは、 $5m^2/g$ 以下である。（表面積/重量）比が1～5の誘電性粒子が、かなり満足すべきものであると、判明している。

【0033】 d_{50} 値、すなわち、より小径の粒子数とより大径の粒子数とが同一である点、のための好適な粒径は、2.30から2.70マイクロメートルの範囲内である。この寸法範囲は、ふくれ（blister）のない表面を達成する同時に密閉構造を維持するために、好適である。

【0034】好適な材料は、アルミナである。ミルで粉碎した水-アルミナスラリーを微細なメッシュ（例えば、400 メッシュ）のスクリーンを通過させて径の大きな粒子を除去し、また、磁気分離装置を通す手順が、好ましい。前記磁気分離装置は、除去しなければ最終製品の磁気伝導性を増加させてしまう全ての磁気伝導性材料を除去する。また、アルミナは、ミル粉碎の後、凍結乾燥することができる。

【0035】2. 無機バインダー

本発明に用いられる無機バインダー、すなわち、ガラスフリットは、該無機結晶粒子を焼結するのを促進するものであり、前記誘電性固形分の融解温度未満の融解温度を有する周知のどのような組成物でもよい。この無機バインダーの軟化温度は550 から825 °Cが好ましく、さらに好ましくは、575 から750 °Cである。550 °C未満で融解が生じると、有機材料がカプセルに入れられたようになってしまうであろうし、ふくれが前記誘電体層に前記有機分解物として形成されることとなる。一方、軟化点が825 °Cを越えると、多孔質な誘電体を生成しやすくなり、この場合、銅の金属化が同時に生じる焼結温度、例えば、900 °Cが、採用される。

【0036】最も好適に用いられる前記ガラスフリットとしては、ホウ珪酸鉛フリットなどのホウ珪酸塩、ビスマス、バリウム、カルシウムまたは他のアルカリ土類ホウ珪酸塩フリットがある。このようなガラスフリット調製は、周知であり、例えば、ガラスの複数成分が酸化物の状態とともに融解されて構成され、この融解組成物を水中に滴下して、形成される。この開始材料は、ガラス前駆物質、すなわち、フリット製造の通常の下で所要の酸化物を生じるような組成物、でもよい。

【0037】その後、このフリットは、好ましくは、前記誘電性固形分と同様な方法で、処理される。このフリットは、微細なメッシュのスクリーンにかけられ、大径の粒子を除去される。というのは、この固形分組成物が集塊されてはならないからである。前記セラミック固形分のような該無機バインダーは、その重量に対する比表面積が、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、その粒径が、 $1\sim 10$ マイクロメータであることが好ましい。

【0038】前記無機バインダーのd50値は、前記誘電性固形分のd50値と同一またはそれ未満であることが好ましい。誘電性固形分の粒径が一定の場合、密封性を達成するために必要な（無機バインダー／誘電性固形分）比は、無機バインダーの寸法が減少するに連れて減少する。誘電性固形分－無機バインダー系が定められた場合、セラミック固形分に対する無機バインダーの比が、密封性を達成するために必要な比より有意に大きいと、前記誘電体層は焼結時にふくれを形成し易い。この比が有意に低いと、焼結された誘電体は、多孔質となり、それゆえ、比密封性となる。

【0039】前述の粒径および表面積範囲では、それでも、無機バインダー粒子は、 $0.5\sim 6$ マイクロメータが好ましい。というのは、高表面積を有するより小径の粒子は、有機材料を吸着しやすく、それにより、清浄な分解を妨害されるからである。逆に、より大径の粒子は、より焼結特性が劣化する傾向がある。無機バインダーは、固形物の合計重量に対して10から70重量%存在することが、好ましい。

【0040】3. 有機バインダー

有機バインダーは、前記光硬化性層の処理に、すなわち、現像工程に、必要なものである。化学線に露光し、光硬化する前に、この有機バインダーは、前記現像剤中に溶解、膨潤もしくは分散されなければならない。この現像剤は水溶液または半水溶液または有機溶剤である。非水溶性現像剤で現像可能な有機バインダーの好適なものとしては、(1)炭素数1～10のアルキルアクリレート、炭素数1～10のアルキルメタクリレート、アルファメチルスチレンと0～2重量%のエチレン様の非置換カルボン酸、アミンまたはシラン含有組成物の均一ポリマーおよび共重合体、(2)炭素数1～10のモノオレフィンの均一ポリマーおよび共重合体、(3)炭素数1～4のアルキレンオキサイドの均一ポリマーおよび共重合体、および(4)これらの混合物、が含まれる。水溶性または半水溶性現像剤で現像可能なバインダーの好適なものとしては、前記(1)タイプのもので、そのカルボン酸組成物が2～15%（半水溶性）まで増加されたものや、15%以上に増加されたもの（水溶性）が、含まれる。

【0041】この有機バインダーは、一般的に、無機固形物の合計重量に対して、5～15重量%存在する。

【0042】好適な現像剤は、周知のフォトリソグラフィ

術において、見つけることができる。有機溶媒の現像においては、1,1,1-トリクロロエタンが頻用されている。好適な水溶性現像剤としては、炭化ナトリウムまたは磷酸三ナトリウムの0.5～2重量%溶液が、含まれる。半水溶性の現像剤の例としては、1重量%の炭化ナトリウムおよび3～5体積%のブチルカルビトール、または0.5～1重量%のホウ酸ナトリウムおよび5～10%のブチルセルソルブ (butyl cellusolve) が、含まれる。

【0043】4. 光開始系

好適な光開始系は、熱的に非活性であるが、 185°C または 185°C 未満で化学線に曝されるとフリーラジカルを発生するものである。従来の光開始系に加えて、本発明方法に用い得る光開始系としては、350nm 未満の波長を有する化学線に感光するものが、含まれる。これらの光開始剤は、室内光では光硬化を開始しない。このことにより、この材料を、黄色光条件を使用することなく、取り扱い、処理することが、可能となる。

【0044】好適な光開始系の例としては、置換または非置換の多核キノンが含まれる。これらのキノンは、共役炭素環系中に二つの内環炭素を有する化合物である。このような化合物としては、9,10-アントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,4-ナフトキノ、9,10-フェナントレンキノ、ベンゾアントラセン-7,12-ジオン、2,3-ナフトセン-5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノ、1,4-ジメチルアントラキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、レテンキノ、7,8,9,10-テトラヒドロナフトセン-5,12-ジオン、および1,2,3,4-テトラヒドロベンゾアントラセン-7,12-ジオンがある。他の有用な光開始剤としては、米国特許第2,760,863号に記載されているものがあり、キサントンおよびイソプロピルチオキサントン、4-ベンジル-4'-メチルジフェニルサルファイド、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、(ベンゾイン、ピバロイン、アシロインエーテルなどのビジナルケトアルドニルアルコール類 (vicinal ketaldonyl alcohols)、例えば、ベンゾインメチルおよびエチルエーテル)、(α -メチルベンゾイン、 α -アリルベンゾインおよび α -フェニルベンゾイン)を含む α -炭化水素置換芳香族アシロインが含まれる。米国特許第2,850,445号、同第2,875,047号、同第3,097,096号、同第3,074,974号、同第3,097,097号、および同第3,145,104号に開示されている光還元性染料および還元剤と、さらに、米国特許第3,427,161号、同第3,479,185号、および同第3,549,367号に記載されているような、フェナジン、オキサジンおよびキノン類、ミヒ

ラーケトン (Michler's ketone)、ベンゾフェノン、ロイコ染料を含む水素供与体を有する2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリル二量体、の染料とが、開始剤として、使用可能である。また、光開始剤および光阻止剤とともに使用して有用な増感剤は、米国特許第4,162,162号に開示されている。

【0045】光開始剤または光阻止剤系は、乾燥光硬化性層の合計重量に対して、0.05から10重量%存在する。

【0046】5. モノマー

本発明のモノマー成分は、少なくとも一つの重合性エチレン族を有する、少なくとも一つの追加の重合性エチレン様の不飽和化合物である。このような化合物は、フリーラジカルで開始された、連鎖付加重合によって、高重合体を形成するか、または、複数の不飽和サイトが残っているポリマーバインダーで、架橋することができる。これらの単量体化合物は、非ガス状、すなわち、100℃を越える普通の沸点を有し、前記有機ポリマーバインダー上での可塑化反応を有する。

【0047】単独または他のモノマーと組み合わせられて使用され得る好適なモノマーとしては、次のようなものが含まれる。すなわち、 α -ブチルアクリレートおよびメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレートおよびメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、デカメチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレートおよびジメタクリレート、グリセロールジアクリレートおよびジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、グリセロールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、トリアクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレートおよび米国特許第3,380,831号に開示されているような類似の化合物、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレートおよびテトラメタクリレート、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオクスエチル-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノール-Aのジ- (3-メタクリルオキシ

-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、ビスフェノール-Aのジ- (2-メタクリルオキシエチル) エーテル、ビスフェノール-Aのジ- (3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、ビスフェノール-Aのジ- (2-アクリルオキシエチル) エーテル、1, 4-ブタンジオールのジ- (3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブタングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジアクリレート、ジメタクリレート、1-フェニルエチレン-1, 2-ジメタクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、1, 4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、および1, 5-トリイソプロペニルベンゼン、である。分子量が少なくとも300のエチレン様の不飽和化合物もまた有用である。この化合物は、例えば、アルキレンまたは、炭素数2から15のアルキレングリコールまたは1から10のエーテル結合のポリアルキレンエーテルグリコールから調製されたポリアルキレングリコールジアクリレート、および米国特許第2,927,022号に開示された化合物で、例えば、多数の付加重合性エチレン結合を有し、特に複数の末端結合が存在する化合物である。好ましいモノマーとしては、ポリオキシエチレン化トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレン化ペンタエリトリールトリアクリレート、ジペンタエリトリールモノヒドロペンタアクリレートおよび1,10-デカンジオールジメチルアクリレートがある。他の好適なモノマーとしては、モノヒドロオキシポリカプロラクトンモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量、約400)、およびポリエチレングリコール400ジメタクリレート(分子量、約400)がある。

【0048】前記不飽和モノマー成分の含有量は、乾燥光硬化性層の合計重量に対して5から45重量%である。

【0049】6. 有機溶媒

この有機溶媒の主目的は、セラミックまたは他の物質に容易に塗布できる形態に、前記組成の微細分割固形分の分散する媒体として作用することである。したがって、この溶媒は、第1に、前記固形分を、適切な程度の安定性をもった分散体に形成することのできるものでなければならない。第2に、この有機溶媒のレオロジー特性は、前記分散体に良好な塗布特性を付与するようなものでなければならない。

【0050】この有機溶媒、ポリマーバインダー、モノマー、開始剤および他の補助有機添加物が、前記無機材料が分散される前記“有機媒体”を構成する。

【0051】前記分散体がフィルムにされる場合は、前記有機媒体の溶媒成分は、この溶媒成分は、溶媒の混合

物でもよいが、この成分は、その中に含まれるポリマーの完全な溶液を得るように、そして、大気圧下で比較的低レベルの熱を加えることによって前記分散体から該溶媒が蒸発されるのを可能とするのに十分に高い揮発性を持つように、選択される。さらに、この溶媒は、その沸点およびこの有機媒体中に含まれるすべての他の添加物の分解温度未満で、十分にボイルしなければならない。好適な溶媒の例としては、ベンゼン、アセトン、キシレン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、1, 1, 1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、アミルアセテート、2, 2, 4-トリエチルペンタジオール、3-モノイソブチレート、トルエン、メチレンクロライド、およびエチレングリコールモノアルキルおよびエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルなどのジアルキルエーテル、が含まれる。キャストフィルムの場合は、メチレンクロライドが、その揮発性ゆえに、特に好適である。

【0052】しばしば、前記有機媒体は、また、前記バインダーポリマーのT_gを低下させる一種以上の可塑剤を含有する。この可塑剤は、セラミック基板への積層を確かなものとし、前記組成物の非露光部分の現像を促進する助けとなる。しかしながら、この材料の使用は、それらから鋳出されるフィルムが焼成される場合に除去されねばならない有機材料の量を低減するために、最小限にすべきである。可塑剤の選択は、もちろん、調整されなければならないポリマーによって最初に決定される。様々なバインダー系に用いられてきた可塑剤の内、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、アルキルホスフェート、ポリアルキレングリコール、グリセロール、ポリ(エチレンオキサイド類)、ヒドロキシエチレン化アルキルフェノール、トリクレシルホスフェートトリエチレングリコールジアセテートおよびポリエステル可塑剤、がよい。ジブチルフタレートは、しばしば、アクリルポリマー系とともに用いられる。というのは、この化合物が比較的少ない濃度で効果的に使用し得るからである。

【0053】有機化合物に対する該無機固形分(誘電性固形分とガラス)の重量比は、前記分散体がフィルムにされる場合のためには、0.5 から8.0 の範囲内であることが、好ましく、さらに好ましくは、1.0 から6.0 の範囲である。この有機物に対する無機固形分の割合は、前記無機固形分の粒径と、前記有機成分および前記無機固形分の表面前処理とに依存する。該粒子は、有機シランカップリング剤とともに処理され、有機物に対する無機固形分の割合を向上し得る。

【0054】一方、前記分散体が厚膜ペーストとして塗布される場合は、従来の厚膜有機媒体を、適切なレオロジー調整剤と低揮発性溶媒の使用とともに用いることができる。この厚膜組成物は、通常、スクリーン印刷法によって、前記基板上に塗布される。したがって、この厚

膜組成物は、スクリーン印刷用のスクリーンを容易に通過できる程度の粘性を持っていなければならない。それらのレオロジー特性は、最重要点であるが、前記有機媒体は、前記固形分および基板の濡れ性を好適にし、良好な乾燥速度を与え、乾燥後のフィルム強度が粗い取り扱いにも十分に耐え、しかも良好な焼成特性を与えるように、構成されることが好ましい。また、焼成後の組成物の外観が満足すべきものであることも、重要である。

【0055】最も厚い膜組成物用の有機媒体は、具体的には、溶媒中の樹脂の溶液であり、本願では、前述のポリマーバインダー、モノマーおよび光開始剤を含む溶液である。前記溶媒は、通常、沸点が130 ~250 °Cの範囲内のものである。厚膜塗布のために最も広範に使用されている溶媒は、ケロシン(kerosene; 灯油)、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキサメチレングリコールおよび高沸点アルコールおよびアルコールエステルのような他の溶媒とともに用いられる、アルファまたはベータテルピネオールまたはそれらの混合物のようなテルペン類である。これらの溶媒と他の溶媒との様々な組み合わせは、所望の粘土とそれぞれの塗布に必要な揮発性を得るように、構成される。

【0056】また、この有機媒体は、前記無機物を、前記有機ポリマーおよびモノマーによって、効果的に濡らすのを確実なものとするために、分散媒を含有させてもよい。前記誘電体がスクリーン印刷用に厚膜ペーストとして構成される場合は、分散剤が添加されるのが、好ましい。完全に分散された無機物は、良好なスクリーン印刷および平坦化に必要な特性と焼成特性とを有する光活性ペーストの調製に必要である。この分散剤は、前記ポリマーバインダーを前記無機固形分にくっつけるか、該無機固形分をポリマーバインダーで濡らすことを可能にする働きをし、凝集の生じない系を実現する。選択される分散剤としては、通常、ジャーナルオブ コーティング テクノロジー (Journal of Coating Technology) の58巻、No. 736、71~82頁に記載の“非水溶性コーティング系用の分散剤としてのA-Bブロックポリマーの使用(Use of A-B Block Polymer as Dispersants for Non-aqueous Coating Systems)” H. K. ジャクバウスカ著に記載されているA-B分散剤が、ある。有用なA-B分散剤は、米国特許第3,684,771号、同第3,788,996号、同第4,070,388号および同第4,032,698号、さらに英国特許第1,339,930号に開示されている。

【0057】この分散剤は、一般に、光硬化性組成物量に対して0.1 ~5.0 重量パーセント存在する。

【0058】この有機媒体は、前記光硬化性組成物がそれらの基本特性を維持するように、他の成分を少量含有していてもよい。この他の成分とは、例えば、顔料、染料、熱重合阻止剤、有機シランカップリング剤などの接着促進剤、可塑剤、ポリエチレンオキサイドなどのコー

ティング助剤、等が挙げられる。有機シランは、特に、前記無機粒子の重量に対して、3.0重量%もしくはそれ未満の量を用いて、有用である。処理された粒子にとって、必要とする有機物量は、より少ない。したがって、コーティング材中の有機物含有量は、低減することができ、その結果、焼結時の揮発がより迅速に完了する。

【0059】厚膜分散体中における無機物に対する有機媒体の割合は、かなり変化することが可能であり、前記分散剤を塗布する方法と、使用される有機媒体の種類に依存する。通常、良好な被覆を達成するには、前記分散体を、50~90重量%の固形分と50~10重量%の有機媒体とから構成する。この分散体は、通常、半流体の粘稠度であり、普通には“ペースト”と呼称される。

【0060】c. 非光硬化性の第2の層

この非光硬化性のパターンニングを行なう第2の層は、前記光硬化性の第1の層上に塗布される。一般に、このパターンニング層は、照射線-透明材料、すなわち、有機媒体中に分散され、化学線の透過を阻止する薬剤から構成される。さらに、この層は、必要なレオロジー特性を得るために、しばしば追加の無機固形分を含有する。

【0061】1. 照射線-不透明材料

前記光開始剤が露光する波長の照射線に不透明なほとんど全ての材料は、この不透明材料に用いることができる。この不透明材料は、前記第1の層の内、前記パターン化された第2の層の下に直接位置する部分の光硬化を阻止するのに、十分な不透明性、すなわち、光学密度を持たなければならない。この材料は、また、前記光硬化性層と化学的に相互に作用してはならない。この照射線-不透明材料は、前記現像工程において完全に除去されなければならない。すなわち、この材料は、前記現像剤に分散可能である必要がある。この照射線-不透明材料は、また、光硬化性の第1の層の内の前記第2の層の下に位置する部分の現像を促進するために、前記現像剤溶媒により迅速に除去されるものであるべきである。一般に、この照射線-不透明材料として好適な材料としては、例えば、カーボンブラック、亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロムアルミネートなどの顔料および他の黒色無機顔料がある。好適な顔料は、カーボンブラックを含有するものである。この照射線-不透明材料は、一般的に、前記パターンニング層の10~40重量%から構成される。

【0062】2. 無機固形分

一般に、前記照射線-不透明材料は、良好な塗布特性に必要な固形量を得るために、前記パターンニング層中に追加される無機固形分と混合される。前記パターンニング層をスクリーン印刷法で塗布する場合、追加する無機固形分は、好適なレオロジー特性が得られるように、含有させることが好ましい。この無機固形分は、本質的に不活性であるべきであり、前記有機媒体に分散可能であるべきである。好適な無機固形分は、前述の誘電性固形分と

無機バインダーとを含む。好適な無機固形分は、アルミナである。

【0063】3. 有機媒体

この有機媒体の主要な働きは、前記照射線-不透明材料を所望のパターンで前記光硬化性の第1の層へ塗布するのを、促進することにある。したがって、この媒体は、第1に、その中に、前記照射線-不透明材料と全ての追加無機固形物とを好適な安定度で分散できるものでなければならない。第2に、該有機媒体のレオロジー特性が前記分散体に良好な塗布特性を付与するものでなければならない。

【0064】この有機媒体は、一般に、有機溶媒または溶媒の混合物から構成される。この媒体は、その溶媒を大気圧下で比較的に低い温度によって前記分散体から揮発させ得るために、十分に高い揮発性を持つものである必要がある。さらに、この溶媒は、その沸点未満で、しかも該有機媒体中に含有する全ての他の添加物の分解温度未満で、十分にボイルしなければならない。好適な溶媒の例としては、ケロシン、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキサメチレングリコールおよび高沸点アルコールおよびアルコールエーテルのような他の溶媒を有する、アルファまたはベータテルピネオールまたはそれらの混合物のようなテルペン類が含まれる。これらの、および他の溶媒の様々な組み合わせは、それぞれの塗布に所望の粘土と必要な揮発性とを得るように、構成される。

【0065】前記パターンニング材料用のこの有機媒体は、また、有機ポリマーバインダーから構成されることが、好ましい。好適なバインダーは、前述のものが含まれる。この有機溶媒には、前記光硬化性層用の前述のもののような、可塑剤、分散剤および他の添加物を、さらに含有することができる。

【0066】照射線-不透明材料および無機固形物に対する有機媒体の割合は、かなり変化させることが可能であり、前記パターンニング層を塗布する方法と、使用する有機媒体の種類とに、依存する。通常、良好な被覆性を達成するには、前記分散体は、40~90重量%の固形分と、60~10重量%の有機媒体とから構成する。

【0067】

【実施例】以下の実施例において、全ての部数およびパーセンテージは、別途示さない限り、重量によるものである。

【0068】I. 材料

AB-I: A-B分散剤

アルミナI: アルミナ98.23%と、磁気分離器を通過させ、凍結乾燥したコバルトアルミネート1.77%とからなり、2.3~2.7マイクロメートルのd50値である。

【0069】アルミナII: 磁気分離器を通過させ、凍結乾燥したアルミナ100%からなり、2.3~2.7マイクロメートルのd50値である。

【0070】バインダーI：メチルメタクリレートの70%とメタクリル酸の25%とからなる共重合体であり、分子量=7000、 $T_g=160^\circ\text{C}$ 、酸No.=160である。

【0071】バインダーII：Amphomer, National Starch Co. (米国ニュージャージー州ブリッジウォーター在)

セラミックI：磁気分離器を通過させ、凍結乾燥したカルシウムジルコネートからなり、粒径=2~3マイクロメータである。

【0072】セラミックII：磁気分離器を通過させ、凍結乾燥したコバルトクロムアルミネートであり、粒径=2~6マイクロメータである。

【0073】フリットI： SiO_2 :35.37%、 BiO :5.99%、 CuO :18.00%、 ZnO :36.54%、 ZrO_2 :.39%、 $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$:1.71% からなり、2.2~3.0マイクロメータのd50値である。

【0074】フリットII： SiO_2 :40.2%、 B_2O_3 :5.9%、 Al_2O_3 :9.9%、 PbO :8.0%、 CaO :5.1%、 ZnO :8.0%、 MgO :5.0%、 BaO :17.9% からなり、2.2~3.0マイクロメータのd50値である。

【0075】フリットIII： SiO_2 :57.22%、 B_2O_3 :4.51%、 Al_2O_3 :8.85%、 PbO :17.00%、 CaO :7.55%、 Na_2O :2.45%、 K_2O :1.60%、 MgO :0.82% からなり、2.2~3.0マイクロメータのd50値である。

【0076】開始剤BMS：4-ベンジル-4'-メチルジフェニルサルファイド；QuantacureBMS (英国チェシア在のInternational Bio-synthetics, Ltd製造)

開始剤BTC：(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド；QuantacureBTC (英国チェシア在のInternational Bio-synthetics, Ltd製造)

モノマーI：ポリオキシエチレン化トリメチロールプロパントリアクリレート；分子量=1162

モノマーII：トリメチロールプロパントリアクリレート

顔料：Drakenfield 1795 黒色顔料 (米国ニューハンプシャー州ホーソン在のCiba-Geigy製造)

溶剤：ベーターテルピンオール

安定剤：2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール

II. 光硬化性誘電性材料の調製

A. ビヒクル混合物

開始剤、安定剤、バインダー、可塑剤および溶媒の混合物が調製された。この混合物を、本願では、“ビヒクル”と呼称する。

【0077】溶媒および有機ポリマーバインダーを混合し、攪拌しながら135℃まで加熱した。加熱および攪拌は、全てのバインダーが溶解するまで、続けた。次に、この溶液を100℃に冷やし、前記開始剤および安定剤を添加した。次に、この混合物を、その固形分の溶解が完了するまで、100℃で攪拌した。

【0078】B. ペーストの形成

この誘電性ペーストは、前記モノマーおよび分際剤を前記Aの混合物と混合することにより、調製した。次に、前記ガラスフリットおよび誘電性固形物を添加し、30秒間混合し続けた。次に、これを約12時間エージングし、三重ロールミルを用い、ロール圧400psiで、粉碎した。得られたペーストを、次に、400メッシュのスクリーンにかけた。得られたペーストのこの時点での粘度は、ベーターテルピンオールを添加して、80~120psiに調整した。この粘度は、スクリーン印刷の適性値である。

【0079】III. パターニング材料の前調整

このパターニング材料は、前記溶媒と他の有機材料（バインダー、分散剤、等）を、室温で、混合することにより、調製した。これに前記無機バインダーおよび顔料を添加した。この混合は、ロールミルを用いて、行なった。

【0080】IV. 処理条件

前記誘電体ペーストは、アルミナセラミック基板に、200メッシュのスクリーンを用いたスクリーン印刷により、50マイクロメータの未乾燥厚に、塗布した。これを大気中で、75℃、15分間、加熱して乾燥したところ、乾燥厚25マイクロメータとなった。合計厚みが50マイクロメータとなるまで、前記の印刷および乾燥工程を繰り返した。

【0081】この乾燥誘電体層に、400メッシュのパターン化したスクリーンを用いたスクリーン印刷により、前記パターニング材料を未乾燥厚20マイクロメータに塗布した。これを、大気中で、75℃、10分間、加熱して乾燥したところ、乾燥厚10マイクロメータとなった。

【0082】前記工程から得られたアセンブリを、次に、照度16mワット/cm²の水銀-セノン灯を用いて、約18cmの距離から、以下に示した時間だけ露光した。得られた露光部分を、0.8%炭化ナトリウム水溶液を現像剤として含有するデュボンADS-24プロセッサ（米国デラウェア州ウィルミントン在のイー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー製造）を用いて現像した。現像は、85°F(30℃)で30秒間、行なった。

【0083】現像された部分は、強制通風炉で、75℃、15分間乾燥し、900℃のピーク温度を有する炉内の空気中で、2時間のサイクルにわたって、焼成した。

【0084】さらに、非露光部分は、通常の室内蛍光灯に、以下に示した時間だけ、露光し、光硬化またはかぶり現象が該光硬化性層に見られるかを試験した。

【0085】(実施例1~6)これらの実施例は、前記光硬化性誘電体層中の光開始剤として350nm未満の光を吸収する種々の光開始剤を用いて、本発明の方法を説明するものである。

【0086】誘電体層の組成は、表1に示されており、用いたビヒクル混合物は、表2に示されている。露光時間と、その結果は、後出の表5にまとめられている。

【0087】

* * 【表1】

感光性誘電性組成物

成 分	部数
フリット I	52.0
セラミック I	2.70
セラミック II	0.30
ビヒクル混合物 (表2)	31.0
モノマー I	8.48
モノマー II	2.12
AB-I	2.10
溶媒 II	3.00

【0088】

※ ※ 【表2】

ビヒクル混合物

成 分	1	2	3	4	5	6
バインダー I	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
溶媒 II	58.7	57.7	58.7	57.7	58.7	57.7
安定剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ベンゾインメチル	1.0	—	—	—	—	—
キサントン	—	2.0	1.0	1.0	—	—
ベンゾイン	—	—	—	1.0	—	—
開始剤 BMS	—	—	—	—	2.0	—
開始剤 BTC	—	—	—	—	—	2.0

【0089】 パターニング層は、表3に示された組成で、調製した。

【0090】
【表3】

パターンニング層の組成

成 分	部数
顔料	25.0
アルミナ I	35.0
バインダー混合物 ^a	30.0
溶媒	6.0
AB-I	1.0

a ; バインダーI が30部、バインダーIIが10部および溶媒が60部
からなる混合物。

【0091】（実施例7）この実施例では、光開始剤系 *は、以下の表4に示されている。
は、ベンゾフェノンおよびミヒラーケトンであり、360nm 【0092】
m の光に最大の感光性を有する。誘電体層は、表1に与 20 【表4】
えられている組成であり、この組成中のビヒクル混合物*

実施例7で用いたビヒクル混合物

成 分	部数
バインダー I	40.00
溶媒	54.90
安定剤	0.30
ベンゾフェノン	4.00
ミヒラーケトン	0.80

【0093】

【表5】

結 果

実施例	イメージ露光 ^a	最小ビア ^b	蛍光灯露光 ^c	誘電体層
1	4	5	36	かぶりなし
2	4	6	12	かぶりなし
3	12	5	12	かぶりなし
4	8	5	12	かぶりなし
5	8	5	36	かぶりなし
6	8	5	36	かぶりなし
7	4	5	36	高分子化

a ; 水銀キセノン灯に露光、単位 秒

b ; ミル (0.0025cm)

c ; 蛍光灯に露光、単位 時間

【0094】測定の結果、本発明方法に従って調製した誘電体層の全ては、良好な解像を示した。さらに、同じ開始剤を使用した実施例1～6の光硬化性層は、白光に対する安定性に大変優れていた。しかしながら、実施例7の組成でも、処理中に、その光硬化性材料を室内光に曝さないように適切に予防措置を施せば、例えば、黄色光条件を維持して処理を行なえば、良好な結果が得られることに、注意すべきである。

*【0095】(実施例8～10) これらの実施例は、種々の光硬化性の誘電性材料を用いるとともに、イメージングに種々の時間をかけて、本発明の方法を説明するものである。

【0096】(実施例8) この実施例の感光性誘電体層は、下記の表6に示した組成を有する。

【0097】

* 【表6】

光硬化性の誘電体の組成

成 分	部数
フリットIII	30.50
アルミナII	19.50
コバルトアルミネート	1.10
石英	3.90
ビヒクル混合物	31.0
モノマーI	8.48
モノマーII	2.12
AB-I	2.10
溶剤II	3.00

【0098】上記のビヒクル混合物とパターンニング層の組成は、実施例7の場合と同一である。

【0099】光硬化性誘電体層は、前述したように、未乾燥厚40～50マイクロメートルに、塗布した。パターンニ

グ層は、前述のように、塗布し、得られたアッセンブリの種々のサンプルを1.0、1.5、および2.0秒間露光した。現像と焼成は、前述のように行なった。その結果、得られたものの開口ビアの直径は、3、4および5ミル

(0.0075、0.010 および0.0125cm)であつた。この数値は、優れた解像度を示している。

【0100】（実施例9）この実施例の感光性誘電体層*

光硬化性誘電体の組成

成 分	部数
フリットII	27.40
アルミナI	27.60
ビヒクル混合物ネート	31.0
モノマーI	8.48
モノマーII	2.12
AB-I	2.10
溶媒	1.30

【0102】上記ビヒクル混合物およびパターンニング層の組成は、実施例7のものと同一である。

【0103】この光硬化性誘電体層は、前述のように、未乾燥厚40～50マイクロメータに塗布した。パターンニング層は、前述のように、塗布し、得られたアッセンブリの種々のサンプルを1.0、1.5、および2.0秒間露光した。現像と焼成は、前述のように行なつた。その結果、※

光硬化性誘電体の組成

成 分	部数
フリットII	28.60
アルミナI	21.90
石英 ネート	4.50
ビヒクル混合物	31.0
モノマーI	8.48
モノマーII	2.12
AB-I	2.10
溶媒	1.30

【0106】上記ビヒクル混合物およびパターンニング層の組成は、実施例7のものと同一である。

【0107】この光硬化性誘電体層は、前述のように、未乾燥厚40～50マイクロメータに塗布した。パターンニング層は、前述のように、塗布し、得られたアッセンブリの種々のサンプルを1.0、1.5、および2.0秒間露光した。現像と焼成は、前述のように行なつた。その結果、得られたものの開口ビアの直径は、3、4および5ミル

*は、下記の表7に示す組成を有する。

【0101】

【表7】

※得られたものの開口ビアの直径は、3、4および5ミル(0.0075、0.010 および0.0125cm)であつた。この数値は、優れた解像度を示している。

【0104】（実施例10）この実施例の感光性誘電体層は、下記の表8に示す組成を有する。

【0105】

【表8】

（0.0075、0.010 および0.0125cm)であつた。この数値は、優れた解像度を示している。

【0108】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光硬化性の誘電体層のパターンニング法によれば、現像パターン of 解像度が高く、パターンニング処理中に光硬化層を傷つけることがなく、しかも室内光の存在下でも処理を行なうことができる。